

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-292585

(43)Date of publication of application : 05.11.1996

(51)Int.Cl.

G03G 5/05  
// G03G 21/10

(21)Application number : 07-101115

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 25.04.1995

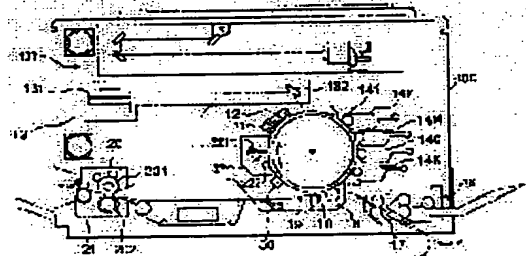
(72)Inventor : OSHIBA TAKEO  
ITAMI AKIHIKO  
ETO YOSHIHIKO  
MATSUURA KATSUMI

## (54) ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR, ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVICE AND DEVICE UNIT USING THAT

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a photoreceptor which does not cause wear or damages of the surface or deterioration of the photosensitive layer due to fatigue with active species such as ozone, and thereby, to obtain a sharp image of high density in the repeated process of image forming for a long time.

**CONSTITUTION:** In this electrophotographic photoreceptor 10, a photosensitive layer is formed on a conductive supporting body and contains a hindered phenol or hindered amine deriv. by 0.01-1.0 weight ratio to a charge transfer material. Moreover, a protective layer is formed on the photosensitive layer and it contains inorg. fine particles of 0.05-2.0 $\mu$ m volume average particle size. The electrophotographic photoreceptor 10 and a cleaning means such as an elastic blade cleaning means 221 are used in the electrophotographic device. In the device, at least the photoreceptor 10 and the cleaning means 221 are held together and can be attached and detached to the device main body.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

BEST AVAILABLE COPY

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-292585

(43) 公開日 平成8年(1996)11月5日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 5/05	1 0 3		G 0 3 G 5/05	1 0 3 B
				1 0 3 A
// G 0 3 G 21/10			21/00	3 1 8

審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全 33 頁)

(21) 出願番号 特願平7-101115

(22) 出願日 平成7年(1995)4月25日

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 大柴 武雄

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 伊丹 明彦

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 江藤 嘉彦

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

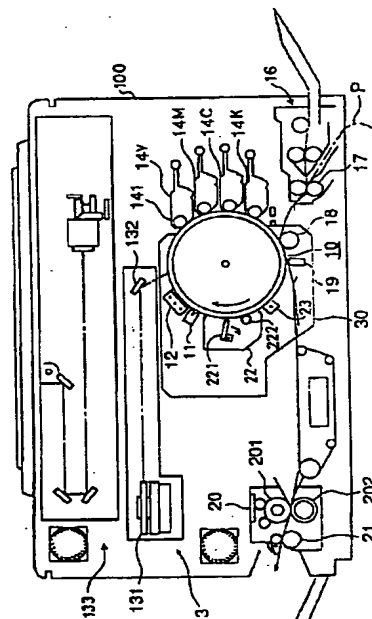
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体とそれを用いた電子写真装置及び装置ユニット

(57) 【要約】

【目的】 感光体表面の摩耗、損傷がなく、かつオゾン等の活性種による感光層の疲労劣化がなく長期に亘る繰り返しの像形成の過程で高濃度、鮮明な画像が得られる電子写真感光体、それを用いた電子写真装置及び装置ユニットを提供する。

【構成】 導電性支持体上に設けられる感光層中に電荷輸送物質に対する量比が0.01~1.0となるようにヒンダードフェノール又はヒンダードアミン誘導体含有し、かつ該感光層上に設けられる保護層中に体積平均粒径が0.05~2.0 $\mu$ mの無機粒子を含有する電子写真感光体、該感光体を用いられかつクリーニング手段として弾性ブレードクリーニング手段が用いられる電子写真装置及び少なくとも前記感光体とクリーニング手段とが一体的に支持され、装置本体に着脱自在とされた装置ユニット。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、前記感光層の最上層が、バインダー樹脂、無機粒子、電荷輸送物質及びヒンダードフェノール誘導体とヒンダードアミン誘導体から選ばれる少なくとも一種の酸化防止剤を含有し、前記無機粒子の体積平均粒径が $0.05 \sim 2.0 \mu\text{m}$ であり、かつ前記酸化防止剤を前記電荷輸送物質に対する重量比が $0.001 \sim 1.0$ となるように含有せしめたことを特徴とする電子写真感光体。

【請求項2】 前記無機粒子が実質的に球形であることを特徴とする請求項1に記載の電子写真感光体。

【請求項3】 前記無機粒子が疎水化処理されていることを特徴とする請求項1又は2に記載の電子写真感光体。

【請求項4】 前記最上層の膜厚が $0.1 \sim 2.0 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1、2又は3に記載の電子写真感光体。

【請求項5】 導電性支持体上に電荷発生層と電荷輸送層とをこの順に積層し、最上層が請求項1、2、3又は4に記載の電子写真感光体。

【請求項6】 前記無機粒子がシリカ粒子であることを特徴とする請求項1、2、3、4又は5に記載の電子写真感光体。

【請求項7】 前記シリカ粒子を相対湿度80%に調湿した後、示差走査熱量分析法により前記シリカ粒子の吸熱特性を測定したとき、 $40 \sim 200^\circ\text{C}$ の温度範囲における吸熱エネルギーの変化量 $\Delta H$ が $0 \sim 20 \text{ J/g}$ であることを特徴とする請求項6に記載の電子写真感光体。

【請求項8】 導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体、静電潜像形成手段、現像手段、転写手段及びクリーニング手段を有する電子写真装置において、前記感光層の最上層が、バインダー樹脂、無機粒子、電荷輸送物質及びヒンダードフェノール誘導体とヒンダードアミン誘導体から選ばれる少なくとも一種の酸化防止剤を含有し、かつ前記無機粒子の体積平均粒径が $0.05 \sim 2.0 \mu\text{m}$ であり、前記酸化防止剤を前記電荷輸送物質に対する重量比が $0.001 \sim 1.0$ となるように含有せしめた層として構成され、前記クリーニング手段が弾性ブレードクリーニング手段であることを特徴とする電子写真装置。

【請求項9】 導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体及び複数の像形成手段の少なくとも2つを有する装置ユニットにおいて、前記感光層の最上層が、バインダー樹脂、無機粒子、電荷輸送物質及びヒンダードフェノール誘導体とヒンダードアミン誘導体から選ばれる少なくとも一種の酸化防止剤を含有し、かつ前記無機微粒子の体積平均粒径が $0.05 \sim 2.0 \mu\text{m}$ であり、前記酸化防止剤を前記電荷輸送物質に対する重量比が $0.001 \sim 1.0$ となるように含有せしめた層として構成

2

され、前記感光体と、前記像形成手段としての帯電手段、現像手段、転写手段及びクリーニング手段の少なくとも1つとが一体的に支持され、装置本体に着脱自在に装着されていることを特徴とする装置ユニット。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は高耐久性が付与された電子写真感光体、該感光体が組み込まれた電子写真装置及び装置ユニットに関する。

## 10 【0002】

【従来の技術】カールソン法を用いる電子写真装置においては、電子写真感光体表面に一樣な帯電を付与した後、像露光を施して静電潜像を形成し、得られた静電潜像を現像してトナー像を形成し、該トナー像を転写材上に転写、定着して像形成が行われる。又転写後の前記感光体表面は残留トナーの除去及び除電が行われて長期に亘り繰り返し使用される。

【0003】従って前記感光体としては、感度、帯電、暗減衰及び残留電位等の電子写真特性は勿論、繰り返し使用時の耐刷性、耐摩耗性、耐湿性等の物理的性質や、コロナ放電時に発生するオゾン、 $\text{NO}_x$ 等の活性種及び像露光時の紫外線等への耐性においても良好であることが要請される。

【0004】前記のように電子写真感光体を繰り返して使用する場合の、帯電時発生するオゾン、 $\text{NO}_x$ 等の活性種及び像露光時の紫外線等の作用で前記感光体の感光層における最上層の光導電性物質及びバインダー樹脂等が分解、変質して電子写真性能が劣化する。

30 【0005】又現像、転写、分離及びクリーニングの工程で前記感光体の表面が機械的に摩耗、損傷して次第に電子写真特性が失われる。

【0006】ところで従来電子写真感光体としてアモルファスシリコン、セレン、硫化カドミウム等の無機光導電性物質を主成分とする無機感光体が多く用いられてきたが、近年低コストで毒性がなく、加工性も優れていて、用途に応じて選択の自由度が大きい有機光導電性物質を主成分とする有機感光体が主として用いられるようになった。有機感光体は無機感光体に比して感光層が前記帯電時の活性種及び像露光時の紫外線等により疲労劣化し易く、かつ比較的軟質の有機質から成るため、前記現像、転写、分離及びクリーニング等の工程で、より一層摩耗、損傷し易く、この点からも電子写真性能が劣化し易いと言う問題がある。

【0007】そこで従来電子写真感光体の最上層のバインダー樹脂の改良、研究がなされ、物性が優れていて硬く、耐摩耗性が大なる合成樹脂が用いられるようになった。しかしながら前記合成樹脂は硬化すると逆に脆くなると言う欠点があり、バインダー樹脂の改良では感光体の繰り返し使用時に十分な耐久性が得られないと言う問題があった。

50

【0008】そこで例えば特開平1-205171号公報（公報1）には有機感光体の感光層の最上層、例えば電荷輸送層又は保護層中に無機粒子を含有せしめ、感光体表面の耐摩耗性を向上せしめる技術が提案されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら前記公報1には、前記帯電時のオゾン、 $\text{NO}_x$ 等の活性種及び像露光時の紫外線等による感光体の疲労劣化を防止する手段に関して全く記載されておらず、繰り返し使用される感光体の疲労劣化の問題を解決するものではない。

【0010】前記公報1に記載されているように感光層の最上層に無機粒子を含有せしめて感光体を形成した場合、該感光体の機械的耐摩耗性は強化されるが、反面前記帯電時の活性種及び像露光時の紫外線等は前記最上層中に浸透し、前記感光体の最上層の有機光導電性物質及びバインダー樹脂を分解又は変質せしめ、さらには最上層の下の電荷発生物質を含有する層又は電荷輸送物質を含有する層にも作用して前記感光体の電子写真性能を劣化せしめる。

【0011】他方、特開平1-118138号公報（公報2）には、前記帯電時に発生する活性種及び像露光時の紫外線等による疲労劣化を防止するため、感光層中に酸化防止剤としてヒンダードフェノール誘導体又はヒンダードアミン誘導体を含有させた電子写真感光体が提案されている。

【0012】しかしながら前記酸化防止剤を感光層の最上層中に存在させると、しばしば該最上層の強度を低下せしめ、かえって前記感光体の耐久性が低下すると言う問題があった。

【0013】本発明は前記実情に鑑みて提案されたものであり、その第一の目的とするところは、有機感光層等の光導電性物質やバインダー樹脂の分解又は変質による電子写真性能の劣化を防止し、併せて前記感光層の最上層の機械的耐摩耗性を改善して、真に高耐久性の電子写真感光体を提供することにある。

【0014】さらに本発明の第二の目的は、電子写真感光体として前記高耐久性の感光体を用いると共に、クリーニング手段として弾性クリーニング手段を前記感光体と組み合わせて用いることにより、繰り返しての像形成の過程で前記感光体表面の摩耗損傷がなく、かつ電子写真性能の劣化がなく、長期に亘り高濃度、鮮明な画像が安定して得られる電子写真装置を提供することにある。

【0015】さらに又本発明の第三の目的は、電子写真感光体として前記高耐久性の感光体を用いることにより前記感光体の交換を行うことなく長期に亘り繰り返し高画質の像形成が可能であり、前記感光体以外の像形成手段に欠陥を生じた場合でも、速やかにかつ容易に交換可能であり、電子写真装置の維持管理が容易とされた装置ユニットを提供することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明の前記の目的は、導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、前記感光層の最上層が、バインダー樹脂、無機粒子、電荷輸送物質及びヒンダードフェノール誘導体とヒンダードアミン誘導体から選ばれる少なくとも一種の酸化防止剤を含有し、前記無機粒子の体積平均粒径が0.05～2.0 $\mu\text{m}$ であり、かつ前記酸化防止剤を前記電荷輸送物質に対する重量比が0.001～1.0となるように含有せしめたことを特徴とする電子写真感光体により達成される。

【0017】又本発明の前記の目的は、導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体、静電潜像形成手段、現像手段、転写手段及びクリーニング手段を有する電子写真装置において、前記感光層、最上層が、バインダー樹脂、無機粒子、電荷輸送物質及びヒンダードフェノール誘導体とヒンダードアミン誘導体から選ばれる少なくとも一種の酸化防止剤を含有し、かつ前記無機微粒子の体積平均粒径が0.05～2.0 $\mu\text{m}$ であり、前記酸化防止剤を前記電荷輸送物質に対する重量比が0.001～1.0となるように含有せしめた層として構成され、前記クリーニング手段が弾性ブレードクリーニング手段であることを特徴とする電子写真装置により達成される。

【0018】さらに又本発明の前記の目的は、導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体及び複数の像形成手段を有する装置ユニットにおいて、前記感光層の最上層が、バインダー樹脂、無機粒子、電荷輸送物質及びヒンダードフェノール誘導体とヒンダードアミン誘導体から選ばれる少なくとも一種の酸化防止剤を含有し、かつ前記無機粒子の体積平均粒径が0.05～2.0 $\mu\text{m}$ であり、前記酸化防止剤を前記電荷輸送物質に対する重量比が0.001～1.0となるように含有せしめた層として構成され、前記感光体と、前記像形成手段としての帯電手段、現像手段、転写手段及びクリーニング手段の少なくとも1つとが一体的に支持され、装置本体に着脱自在に装着されていることを特徴とする装置ユニットにより達成される。

【0019】本発明の電子写真感光体の最上層に含有される無機粒子としては、好ましくはモース硬度で4以上の硬質の粒子とされ、電子写真性能に悪影響を与えないものとされる。

【0020】このような無機粒子としては、例えば酸化セリウム、酸化クロム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ケイ素、酸化錫、酸化ジルコニウム、酸化鉄、酸化チタンなどの酸化物；硫酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸アルミニウムなどの硫酸塩；珪酸カルシウム、珪酸マグネシウムなどの珪酸塩；チッ化ホウ素、チッ化チタンなどのチッ化物；炭化ケイ素、炭化チタン、炭化ホウ素、炭化タングステン、炭化ジルコニウムなど

5

の炭化物；ホウ化ジルコニウム、ホウ化チタンなどのホウ化物などが挙げられ、これらのうち1種を、又は、必要に応じて2種以上が用いられる。

【0021】前記無機粒子は体積平均粒径が0.05～2.0 $\mu$ mとされ、好ましくは長径/短径の比が2.0未満の実質的に球形粒子とされる。

【0022】前記無機粒子の体積平均粒径が0.05 $\mu$ mを下廻ると感光体表面の十分な機械的強度が得られず、又粒子の表面積が大きくなる結果、吸水量が増大し、繰り返し像形成の過程で前記感光体表面が摩耗、損傷して電子写真性能が劣化する。又2.0 $\mu$ mを上廻ると感光体表面粗さが大となりクリーニングブレードが摩耗、損傷してクリーニング特性が悪化し、クリーニング不良を生じかつ画像ボケが発生し易くなる。前記無機粒子が実質的に球形とは、電子顕微鏡で10,000倍に拡大した粒子が不定形ではなく前記長径/短径の比が2.0未満の球形と見なされるものである。その場合感光体表面の摩擦係数を低減することができ、従来問題とされてきた弾性クリーニングブレードの反転を防止することができる等の利点を生ずる。

【0023】なお、前記無機粒子の体積平均粒径はレーザー回折/散乱式粒度分布測定装置LA-700（堀場製作所製）により測定される。平均粒子径は球相当径として、粒度分布は体積を基準とした測定値を得る事ができる。本発明の体積平均粒径及び体積粒度分布は上記の測定値として定義する。

【0024】又前記無機粒子としては、例えばチタンカップリング剤、シランカップリング剤、高分子脂肪酸又はその金属塩等の疎水化処理剤により疎水化されたものが好ましい。

【0025】前記チタンカップリング剤としては、テトラブチルチタネート、テトラオクチルチタネート、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリデシルベンゼンスルフォニルチタネート、ビス（ジオクチルパイロフォスフェート）オキシアセートチタネートなどがある。さらに、シランカップリング剤としては、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N- $\beta$ -(N-ビュレベンジルアミノエチル) $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩、ヘキサメチルジシラザン、メチルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、*o*-メチルフェニルトリメトキシシラン、*p*-メチルフェニルトリメトキシシランなどが挙げられる。又、脂肪酸及びその金属塩としては、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、パルミ

6

チン酸、ペンタデカン酸、ステアリン酸、ヘプタデカン酸、アラキシン酸、モンタン酸、オレイン酸、リノール酸、アラキドン酸などの長鎖脂肪酸が挙げられ、その金属塩としては亜鉛、鉄、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、ナトリウム、リチウムなどの金属との塩が挙げられる。

【0026】これら化合物は、前記無機粒子に対して重量で1～10%添加し被覆することが良く、好ましくは、重量で3～7%である。また、これらの材料を組み合わせて使用することもでき、通常前記無機粒子表面に単分子層又はそれに近い層が形成される。

【0027】本発明においては、前記感光体の最上層中に含有される無機粒子としては特にシリカ粒子が好ましく用いられ、さらには吸湿性が小さく、表面の活性水酸基が少ないシリカ粒子が好ましく用いられる。このようなシリカ粒子としては、RH80%の高湿下で調湿したシリカ粒子を示差走査熱量分析方によりその吸熱特性を測定したとき、40～200℃に吸熱ピークを有しないか、又は吸熱ピークを有したとしても、該吸熱ピークの面積から計算される吸熱エネルギーの変化量 $\Delta H$ が20J/g以下とされる。又好ましくは前記シリカ粒子を前記シランカップリング剤等で疎水化処理して前記吸熱ピークを有しないか、又は前記吸熱エネルギーの変化量 $\Delta H$ が10J/g以下のものとされる。

【0028】なお、前記シリカ粒子の示差走査熱量分析法では、以下のようにして測定された。

【0029】即ち示差走査熱量分析計OSC20（SEIKO Instruments & Electronics→SEIKO I&E社製）にRH80%にケ所調湿したシリカ粒子を充填し、温度制御装置SSC/580（SEIKO I&E社製）を用いて毎分10℃の速度で昇温しながら空気静止条件下で吸熱性を測定する。

【0030】前記シリカ粒子の示差走査熱量分析において、吸熱エネルギーの変化量 $\Delta H$ が0J/gとは、前記シリカ粒子に水などの熱により揮発する成分が吸着されておらず、昇温の過程で吸熱特性カーブ上に吸熱ピークが現れない場合であり、又、該吸熱エネルギーの変化量 $\Delta H$ が0J/gでない場合は、前記シリカ粒子が水などの熱により揮発する成分が吸着されていて、昇温の過程で吸熱特性カーブ上に吸熱ピークが現れる場合であり、該吸着ピークの面積から吸熱エネルギーの変化量 $\Delta H$ J/gが求められる。

【0031】前記シリカ粒子の疎水化処理は、シリカ表面のシラノール基を化学反応により前記した疎水化処理剤と反応させることにより達成される。

【0032】前記シリカ粒子の疎水化処理方法としては、例えばシラノール基を高圧下でトリメチルクロシランと反応させる方法（Kollid-Z, 149, 39 (1956)）、アルコールとのエステル化（DB

7

P 1074559) オートクレーブ中でのエステル化、(Bull. Chem. Soc. Jpn, 49 (12), 3389 (1976)) などが知られているが、特にシランカップリング剤による処理法が一般的である。シランカップリング剤による処理方法については例えば「シランカップリング剤」(信越化学工業)、「技術試料 No. Z003」(東芝シリコン)等に記載されている方法によって行うことができる。

【0033】前記したような吸湿性が小さく、表面の活性種の少ないシリカ粒子は例えば化学炎CVD (Chemical Vapor Deposition) 法により製造されるが、その中でも金属ケイ素粉末を燃焼用混合ガス中に投入し、爆発的に燃焼、反応させて製造するのが好ましい。

【0034】この製造法の詳細は例えば特開昭60-255602号、特開平5-193908号、同5-193909号、同5-193910号、同5-193928号、同5-196614号、同6-107406号の各公報に詳細に記載されている。

【0035】前記各号公報記載の製造方法では、予め原料となる硅素金属素材を高純度の水で複数回洗浄して溶解成分を除去すると共に、加熱処理して気相成分を除去して高純度の硅素微粉末を得る。次に製造装置頭部のバーナーにLPG等の可燃ガスと酸素ガス等の支燃ガスを導入して着火用の火炎を形成しておき、該着火用の火炎中に前記高純度の硅素粉末を分散含有する空気等のキャリアガスを導入して着火燃焼を開始する。その後前記支燃ガスを多段に供給して前記硅素粉末を爆発的に酸化燃焼させて高純度のシリカ粒子を得るようにしている。

【0036】以上の製造方法によれば、前記示差走査熱量分析法で測定される吸熱特性において、吸熱ピークを有していないか、又は吸熱ピークを有していたとしても、前記吸熱エネルギーの変化量 $\Delta H$ が $10 \text{ J/g}$ 以下であり、かつシャープな粒度分布を有する高純度のシリカ粒子を得ることができると共に、目的に応じて種々の粒径に変化させて製造することができる。

【0037】前記のようにして製造されたシリカ粒子は

8

含有される不純物が極めて少なくアルミニウム成分が $1000 \text{ ppm}$ 以下、好ましくは $200 \sim 1 \text{ ppm}$ 、カルシウム成分が $300 \text{ ppm}$ 以下、好ましくは $50 \sim 1 \text{ ppm}$ 、鉄成分が $1000 \text{ ppm}$ 以下、好ましくは $200 \sim 1 \text{ ppm}$ の範囲とされる。なお前記シリカ粒子中のAl及びFeはICP発光分析法により、Caはフレイムレス原子吸光法により測定される。

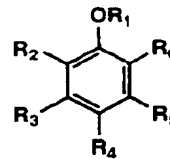
【0038】前記無機粒子、特にシリカ粒子を最上層中に含有する電子写真感光体としては、セレン、アモルファスシリコン、硫化カドミウム等を用いた無機感光体であつてもよいが、好ましくは有機の電荷発生物質(CGM)と電荷輸送物質(CTM)とを含有する感光層を有する感光体とされ、本発明では前記感光体層中の少なくとも前記CTMを含有する層にヒンダードフェノール誘導体又はヒンダードアミン誘導体から成る酸化防止剤が含有される。

【0039】本発明に用いられる前記ヒンダードフェノール誘導体とは下記一般式[A]で示されるものである。

【0040】

【化1】

一般式 [A]



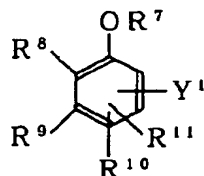
【0041】式中、 $R_1$ は水素原子又は有機基 $R_2$ 又は $R_6$ の少なくとも一方が炭素数3以上の有機基、残りの1つと $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ は水素原子又は有機基である。

【0042】前記一般式[A]で示されるヒンダードフェノール誘導体のうち特に好ましいものとしては、下記一般式[1A]、[2A]、[3A]、[4A]及び[5A]で示されるものがある。

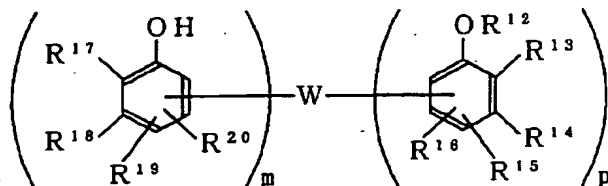
【0043】

【化2】

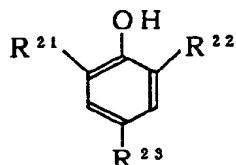
一般式〔1A〕：



一般式〔2A〕：



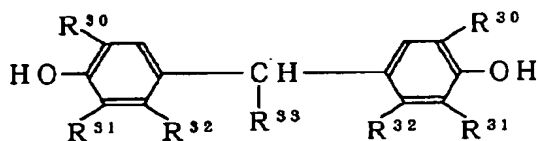
一般式〔3A〕：



一般式〔4A〕：



一般式〔5A〕：



【0044】〔一般式〔1A〕中、R<sup>8</sup>は分岐状アルキル基、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>は水素原子又はヒドロキシ基、アルキル基、アリアル基を表し、R<sup>10</sup>及びR<sup>11</sup>は相互に連結して環を形成してもよい。R<sup>7</sup>は水素原子、アルキル基又はアルキリデン基を表す。

【0045】前記R<sup>8</sup>は炭素数3～40のtert-若しくはsec-アルキル基が好ましい。

【0046】R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>及びR<sup>11</sup>のアルキル基としては、炭素数1～40のものが好ましく、アリアル基としてはフェニル、ナフチル、ピリジル基等が挙げられる。

【0047】またR<sup>10</sup>とR<sup>11</sup>が環となる場合にはクロマ

40 ン環が好ましい。

【0048】R<sup>7</sup>の表すアルキル基、アルキリデン基としては、炭素数1～40のものが好ましく、特に好ましいのは、炭素数1～18のものである。

【0049】Y<sup>1</sup>は水素原子又は有機残基、好ましくは有機残基である。]

〔一般式〔2A〕中、R<sup>12</sup>は水素原子又はアルキル基、アリアル基、アラルキル基、R<sup>13</sup>、R<sup>17</sup>は分岐状アルキル基、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>及びR<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、R<sup>20</sup>は水素原子又は置換基を表す。

50 【0050】m、pは0又は正整数であり、且つm+p



11

は2~4である。またWは連結基である。

【0051】前記R<sup>12</sup>の表すアルキル基としては、炭素原子数1~40個のアルキル基であって置換基を有してもよい。R<sup>12</sup>に対する置換基としては、アリール基、アルコキシ基、カルボキシ基、アミド基、ハロゲン原子等任意のものが可能である。

【0052】またアラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

【0053】またR<sup>13</sup>、R<sup>17</sup>の表す分岐状アルキル基としては炭素数1~40個の分岐状アルキル基であり、例えば(t)ブチル、(sec)ブチル、(sec)オクチル、(t)オクチル基等が挙げられる。

【0054】R<sup>14</sup>~R<sup>16</sup>及びR<sup>18</sup>~R<sup>20</sup>のとりうる置換基としては、例えばアリール基、アルコキシ基、カルボキシ基、アミド基、ハロゲン原子等が挙げられる。

【0055】また連結基Wはm、pの値如何によって変化する。Wとしては例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、フェニレン基、スルフィド、ポリスルフィド基が代表的なものとして挙げられる。

【0056】なお、上記においてはWがなくフェニル基同士が直接結合する場合も含まれる。]

【一般式〔3A〕中、R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>及びR<sup>23</sup>で表される炭素原子数1~4のアルキル基は直鎖でも分岐していてもよく、具体的には例えばメチル基、エチル基、プロピル基、i-プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等が挙げられる。

【0057】これらの基の中で特にt-ブチル基が好ましい。R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>及びR<sup>23</sup>は同じでも異なってもよい。

12

い。]

【一般式〔4A〕中、R<sup>24</sup>及びR<sup>25</sup>は各々、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基又は複素環基を表し、R<sup>26</sup>、R<sup>27</sup>、R<sup>28</sup>及びR<sup>29</sup>は各々、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アシル基、アシルアミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシカルボニル基又はスルホンアミド基を表す。]

【又、一般式〔5A〕中、R<sup>30</sup>は炭素原子数1~18のアルキル基を表し、R<sup>31</sup>及びR<sup>32</sup>は各々、水素原子又は炭素原子数1~18のアルキル基を表す。R<sup>33</sup>は水素原子又は炭素原子数1~10のアルキル基を表す。

【0058】更に、一般式〔5A〕において、R<sup>30</sup>、R<sup>31</sup>及びR<sup>32</sup>で表される炭素原子数1~18のアルキル基は直鎖でも分岐でもよく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、i-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、オクチル基、ドデシル基等を挙げることができる。

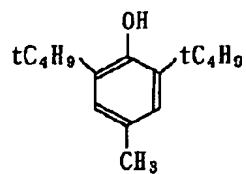
【0059】R<sup>33</sup>で表される炭素原子数1~10のアルキル基は直鎖でも分岐でもよく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、t-ブチル基、sec-ペンチル基、ヘキシル基、ノニル基等を挙げることができる。] 前記一般式〔1A〕~〔5A〕に含まれるヒンダードフェノール誘導体のうち特に重要な化合物例を以下に示す。

【0060】

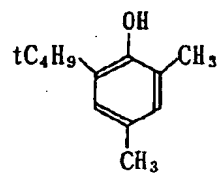
【化3】

## 化合物例

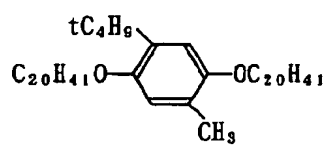
〔3A〕-1



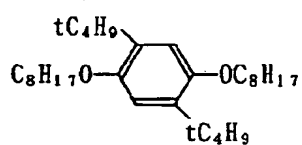
〔3A〕-2



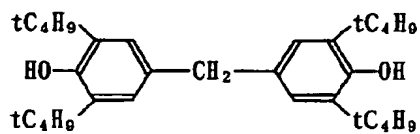
〔4A〕-1



〔4A〕-2



〔5A〕-1



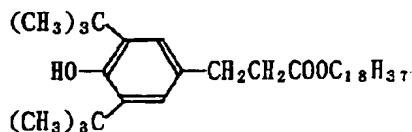
【0061】さらに前記ヒンダードフェノール誘導体に含まれるその他の有用な化合物例を以下に示す。

【0062】

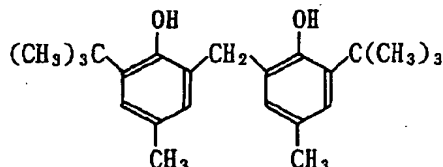
【化4】

15

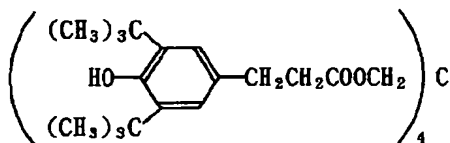
(A) - 1



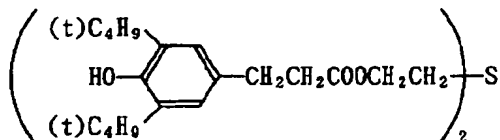
(A) - 2



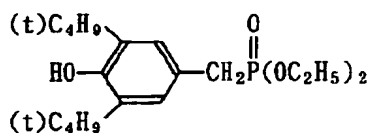
(A) - 3



(A) - 4



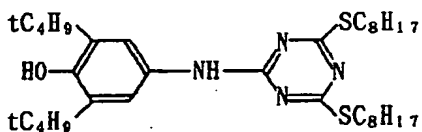
(A) - 5



【0063】

【化5】

(A) - 6



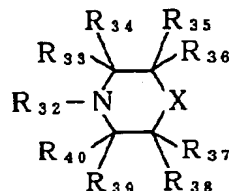
【0064】次に本発明に用いられるヒンダードアミン誘導体とは下記一般式〔B〕で示されるものである。

【0065】

16

【化6】

一般式〔B〕



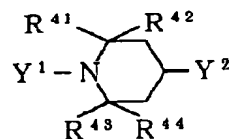
【0066】〔一般式〔B〕中、R<sub>32</sub>、R<sub>35</sub>、R<sub>36</sub>、R<sub>37</sub>及びR<sub>38</sub>は、水素原子又は有機基であり、R<sub>33</sub>、R<sub>34</sub>、R<sub>39</sub>及びR<sub>40</sub>の少なくとも1つが水素原子以外の有機基であり、残りは水素原子又は有機基であり、Xは酸素原子、=C(R<sub>41</sub>)R<sub>42</sub>又は=N-R<sub>43</sub>であり、R<sub>41</sub>、R<sub>42</sub>及びR<sub>43</sub>は水素原子又は有機基である。]

前記一般式〔B〕で示されるヒンダードアミン誘導体のうち、特に好ましいものとしては、下記一般式〔1B〕及び〔2B〕で示されるものがある。

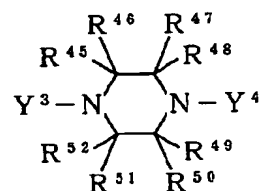
【0067】

【化7】

一般式〔1B〕



一般式〔2B〕



【0068】〔前記一般式〔1B〕、〔2B〕において、R<sub>41</sub>～R<sub>51</sub>は水素原子又はアルキル基であり、該アルキル基としては、炭素原子数1～40のものが好ましく、又例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリール基若しくはアミド基等の置換基を有してもよい。又R<sub>41</sub>～R<sub>51</sub>の少なくとも1つは水素原子以外のアルキル基であることが好ましい。

【0069】又Y<sup>1</sup>～Y<sup>4</sup>は水素原子若しくは有機基であり、好ましくは有機基である。]

前記一般式〔1B〕、〔2B〕のうち一般式〔1B〕が重要であり、該一般式〔1B〕に含まれるヒンダードアミン誘導体のうち特に有用な化合物例を以下に示す。

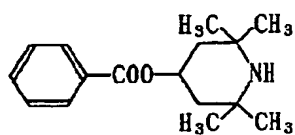
【0070】

【化8】

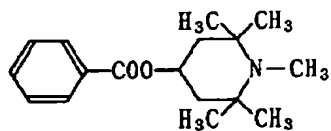
17

18

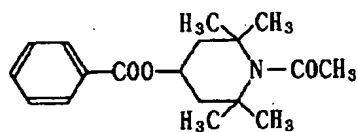
(1 B) - 1



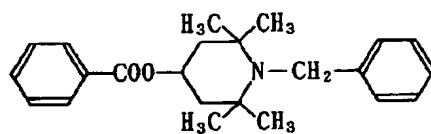
(1 B) - 2



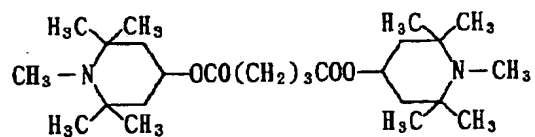
(1 B) - 3



(1 B) - 4



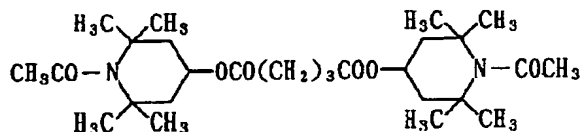
(1 B) - 5



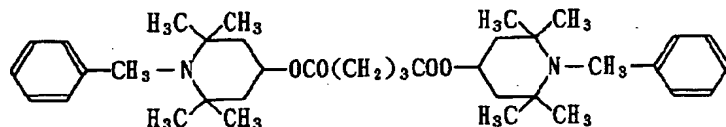
【0071】

【化9】

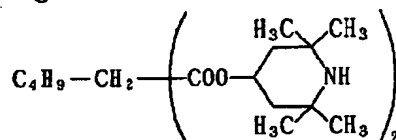
## 〔1 B〕-6



## 〔1 B〕-7



## 〔1 B〕-8

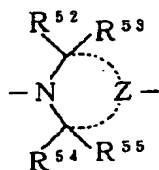


【0072】さらに本発明に用いられる下記一般式〔3 B〕及び〔6 A〕を構造単位として有する化合物から成るヒンダードフェノール誘導体〔C〕がある。

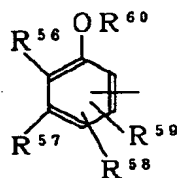
【0073】

〔化10〕

一般式〔3 B〕：



一般式〔6 A〕：



【0074】〔前記一般式〔3 B〕及び〔6 A〕において、式中、 $R^{52}$ 、 $R^{53}$ 、 $R^{54}$ 及び $R^{55}$ は水素原子又はアルキル基、アリール基を表し、Zは含窒素脂環を構成するに必要な原子団を表す。また $R^{52}$ 、 $R^{53}$ の組及び $R^{55}$ 、 $R^{56}$ の組の夫々の組においてその1つはZの中に組込まれて二重結合を与えてもよい。

【0075】更に、 $R^{56}$ は分岐状アルキル基、 $R^{57}$ 、R

$^{58}$ 及び $R^{59}$ は水素原子又はヒドロキシ基、アルキル基、アリール基を表し、 $R^{58}$ 及び $R^{59}$ は相互に連結して環を形成してもよい。 $R^{60}$ は水素原子、アルキル基又はアルキリデン基を表す。

【0076】前記 $R^{52}$ 、 $R^{53}$ 、 $R^{54}$ 及び $R^{55}$ は好ましくは炭素数1~40個のアルキル基であって、該アルキル基は置換基を有してもよく置換基としては、例えばアリール基、アルコキシ基、カルボキシ基、アミド基、ハロゲン原子等任意のものが挙げられる。

【0077】Zは含窒素脂環を構成するに必要な原子団であり、好ましくは5員環、6員環を構成する原子団である。

【0078】好ましい環構造としては、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン、ピロリジン、イミダゾリジン、オキサゾリジン、チアゾリジン、セレナゾリジン、ピロリン、イミダゾリン、イソインドリン、テトラヒドロイソキノリン、テトラヒドロピリジン、ジヒドロピリジン、ジヒドロイソキノリン、オキサゾリン、チアゾリン、セレナゾリン、ピロール等の各環が挙げられ、特に好ましくはピペリジン、ピペラジン、モルホリン及びピロリジンの各環である。

【0079】前記 $R^{56}$ は炭素数3~40のtert-もしくはsec-アルキル基が好ましい。

【0080】 $R^{57}$ 、 $R^{58}$ 及び $R^{59}$ はアルキル基としては、炭素数1~40のものが好ましく、アリール基としてはフェニル、ナフチル、ピリジル基等が挙げられる。

【0081】また $R^{58}$ と $R^{59}$ が環となる場合にはクロマン環が好ましい。

【0082】 $R^{60}$ の表すアルキル基、アルキリデン基と

21

しては、炭素数 1~40 のものが好ましく、特に好ましいのは、炭素数 1~18 のものである。]

前記ヒンダードフェノール誘導体 [C] のうち特に重要

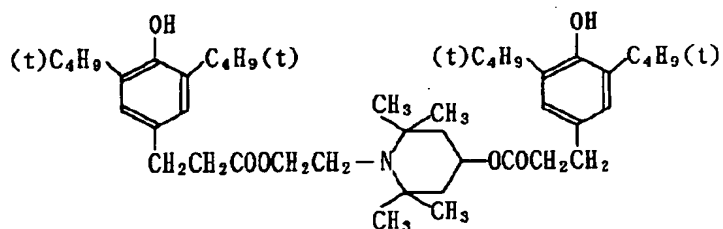
22

な化合物例としては、以下のものが挙げられる。

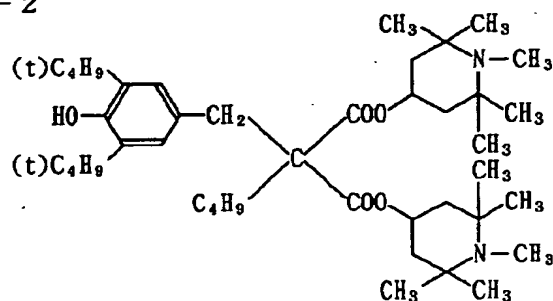
【0083】

【化11】

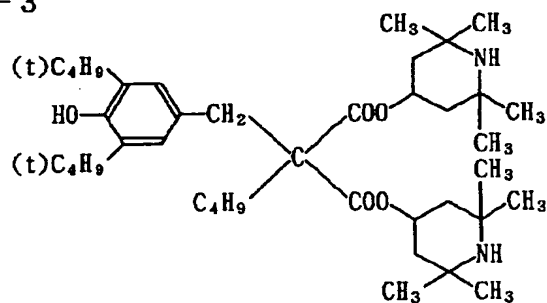
[C] - 1



[C] - 2



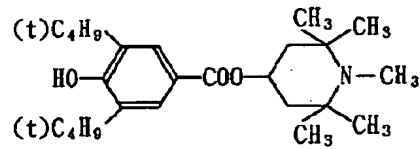
[C] - 3



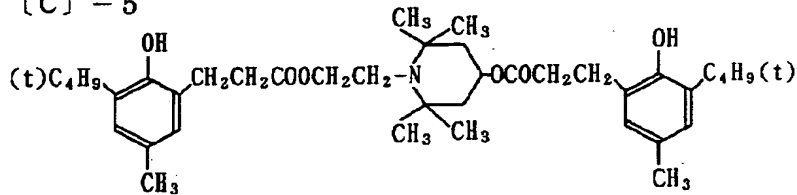
【0084】

【化12】

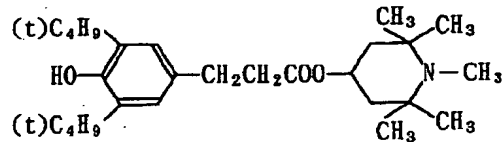
〔C〕-4



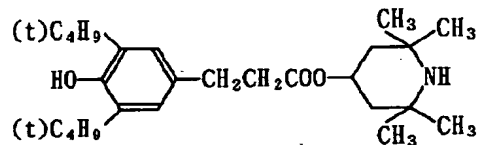
〔C〕-5



〔C〕-6



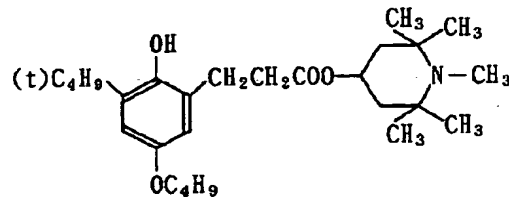
〔C〕-7



【0085】

【化13】

〔C〕-8



【0086】以下、本発明の電子写真感光体の層構成を図1により説明する。

【0087】図1（イ）は導電性支持体1上に中間層2を介してCGMを主成分とする電荷発生層（CGL）4、CTMを主成分とする第1の電荷輸送層（CTL）であるCTL3及びバインダー樹脂中に前記無機粒子、特にシリカ粒子とCTMと前記酸化防止剤とを含有する

第2のCTLであるCTL5とをこの順に積層して成る感光層6を有する感光体である。又図1（ロ）は導電性支持体1上に中間層2を介して前記CGL4及び前記無機粒子、特にシリカ粒子と前記酸化防止剤とを含有するCTL3をこの順に積層して成る感光層6を有する感光体である。又図1（ハ）は導電性支持体1上に中間層2を介してCGMとCTMとを共に含有し、かつ前記無機

25

粒子、特にシリカ粒子と前記酸化防止剤が含有された単層構成の感光層6を有する感光体である。又図1(二)は導電性支持体1上に前記CTL3及び前記無機粒子、特にシリカ粒子とCTMと前記酸化防止剤とを含有するCGL4をこの順に積層して成る感光層6を有する感光体である。

【0088】なお前記図1(イ)のCTL5、図1

(ロ)のCTL3、図1(ハ)の感光層6及び図1

(二)のCGL4はいずれも本発明で言う最上層を形成するものであり、それぞれのバインダー樹脂に対する無機粒子、特にシリカ粒子の量比は0.001~2.0とされる。又前記したように用いられる無機粒子、特にシリカ粒子は前記方法により疎水化されたものが好ましい。尚、図1(二)のCGL4層においてもある程度のCTMは含有させるものとする。

【0089】前記無機粒子のバインダー樹脂に対する量比が0.001より小さいと前記感光体の最上層の機械的強度が不十分となり、又電子写真性能も劣化し易く、2.0より大きいとクリーニング時、クリーニングブレードの感光体に接する端面が摩耗、損傷してクリーニング不良となると共に画像ボケが発生し易くなる。

【0090】又前記最上層に含有されるCTMは、該最上層が図1(イ)のCTL5又は図1(二)のCGL4の場合は各層のバインダー樹脂に対して0.01~2.0の量比で含有されるのが好ましく、前記CTMのバインダー樹脂に対する量比が0.01より小さいと感光体の繰り返し使用により残留電位の上昇や感度の低下を生じ易く、2.0より大きいと、帯電電位低下、暗減衰の増大及び感度低下を生じ易い。

【0091】又前記図1(イ)のCTL5又は図1(二)のCGL4に含有されるCTMは下層のCTL3のCTMと同じでも異なってもよい。

【0092】なお前記最上層が図1(ロ)のCTL3又は図1(ハ)の感光層6の場合は、既に所定量のCTMが含有されているので、特に添加する必要はない。

【0093】次に前記各種最上層には前記酸化防止剤が、好ましくは前記各種最上層中のCTMに対して0.001~1.0の量比で含有される。前記酸化防止剤の量比が0.001より小さいと、感光体の繰り返し使用の際感度低下及び残留電位の上昇を招き、電子写真性能が劣化する。又1.0より大きいと、同様感度低下及び残留電位の上昇を招く。

【0094】又前記感光体の最上層に含有される酸化防止剤は前記各種最上層中のバインダー樹脂の劣化防止に寄与することができ、特に前記バインダー樹脂に対して前記酸化剤が0.001~1.0の量比で含有される場合に顕著な効果がある。

【0095】本発明の電子写真感光体としては図1

(イ)の層構成を有するものが特に好ましく、該感光体では、温湿度等の環境変化の影響を受けにくく、オゾ

26

ン、NO<sub>x</sub>等の活性種による電子写真性能の劣化が少なく、かつ機械的耐摩耗性にも優れていることから、長期に亘る繰り返しの像形成体の過程で、図1の他の層構成の感光体より優れた画質の画像が安定して得られ易い。

【0096】前記図1(イ)の感光体において、CTL5の膜厚は0.1~2.0μm、好ましくは0.2~1.0μmとされ、前記膜厚が0.1μmより小さいと、CTL5の機械的強度が不足し、2.0μmより大きいと画質が劣化し易い。

【0097】なお前記CTL5の膜厚が比較的薄い場合、帯電時に発生するオゾン、NO<sub>x</sub>等の活性種及び像露光時に発生する紫外線等が前記CTL5を透過して下層のCTL3を疲労劣化せしめることがあり、その場合CTL3中のCTMに対して前記酸化防止剤を0~1.0の量比で含有されるのが好ましい。

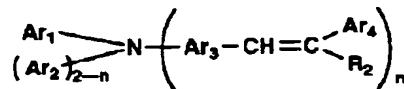
【0098】前記図1(イ)、(ロ)、(二)のCTL4及び図1(ハ)の感光層6に含有されるCGMとしては、例えばフタロシアニン顔料、多環キノロン顔料、アゾ顔料、ペリレン顔料、インジゴ顔料、キナクリドン顔料、アズレニウム顔料、スクワリリウム染料、シアニン染料、ビリリウム染料、チオビリリウム染料、キサンテン色素、トリフェニルメタン色素、スチリル色素等が挙げられ、これらのCGMは単独で又は適当なバインダー樹脂と共に層形成が行われる。

【0099】次に前記図1(イ)、(ロ)、(二)のCGL3、図1(ハ)の感光層6、図1(イ)のCTL5及び図1(二)のCGL4中に含有されるCTMとしては、例えばオキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、イミダゾロン誘導体、イミダゾリン誘導体、ビスイミダゾリジン誘導体、スチリル化合物、ヒドラゾン化合物、ベンジジン化合物、ピラゾリン誘導体、スチルベン化合物、アミン誘導体、オキサゾロン誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、キナゾリン誘導体、ベンゾフラン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、アミノスチルベン誘導体、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリ-1-ビニルピレン、ポリ-9-ビニルアントラセン等が挙げられこれらのCTMは通常バインダーと共に層形成が行われる。

【0100】これらの中で特に好ましいCTMとしては下記一般式で示される化合物のものがあげられる。

【0101】

【化14】



【0102】(式中、Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>、Ar<sub>3</sub>、Ar<sub>4</sub>は置換、無置

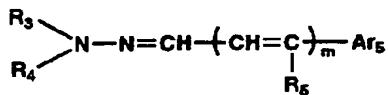


27

換の芳香族炭化水素基または複素環基を表し、 $R_2$ は水素原子もしくは置換、無置換の芳香族炭化水素基または複素環基を表す。 $n$ は1もしくは2である。 $Ar_4$ と $R_2$ は互いに結合していてもよい。)

【0103】

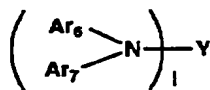
【化15】



【0104】(式中、 $R_3$ 、 $R_4$ は置換、無置換の芳香族炭化水素基、複素環基またはアルキル基を表し、互いに連結していてもよい。 $R_5$ は水素原子もしくは置換、無置換の芳香族炭化水素基、複素環基、アルキル基を表し、 $Ar_5$ は置換、無置換の芳香族炭化水素基または複素環基を表す。 $m$ は0もしくは1である。)

【0105】

【化16】

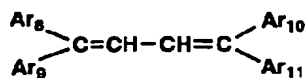


28

【0106】(式中、 $Y$ は置換、無置換のベンゼン、ナフタレン、ピレン、フルオレン、カルバゾール及び4,4'-アルキリデンジフェニル基を表し、 $Ar_6$ 、 $Ar_7$ は置換、無置換の芳香族炭化水素基または複素環基を表す。 $1$ は1~3の整数である。)

【0107】

【化17】



【0108】(式中、 $Ar_8$ 、 $Ar_9$ 、 $Ar_{10}$ 、 $Ar_{11}$ の置換、無置換の芳香族炭化水素基または複素環基を表す。)

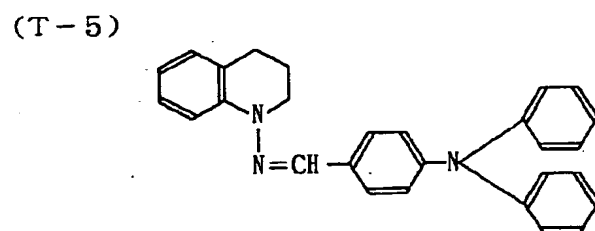
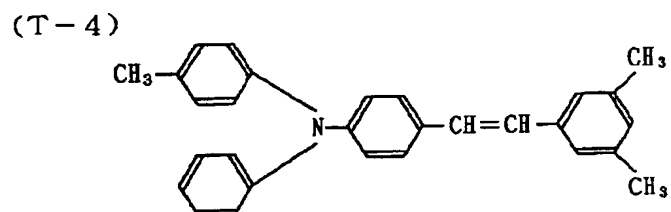
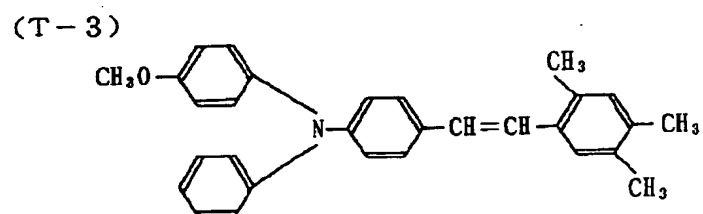
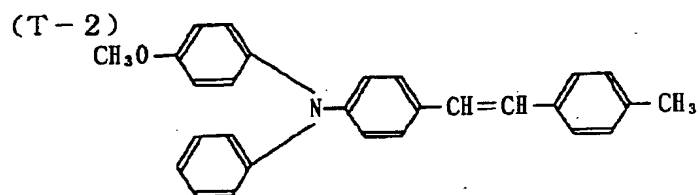
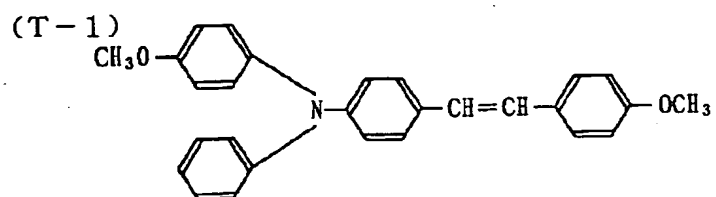
これらの内、本発明の感光体に好ましく用いられる具体的化合物例を以下に例示する。

【0109】

【化18】

29

30



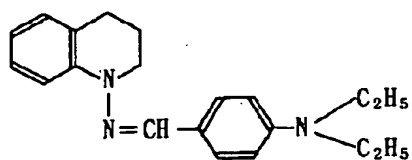
【0110】

【化19】

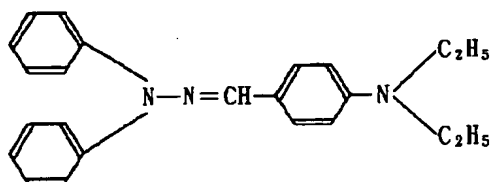
31

32

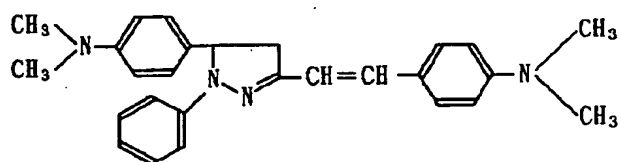
(T-6)



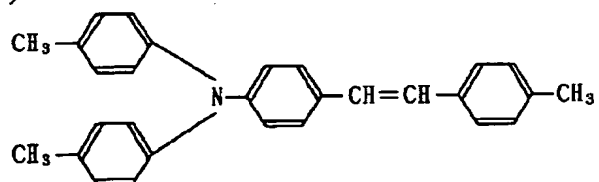
(T-7)



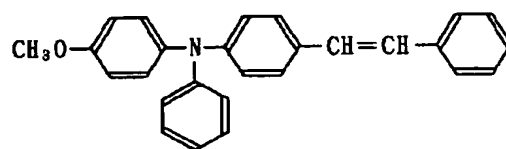
(T-8)



(T-9)



(T-10)



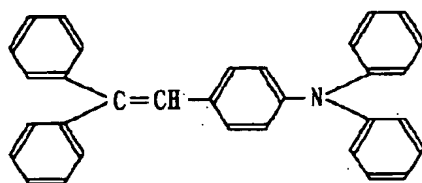
【0111】

【化20】

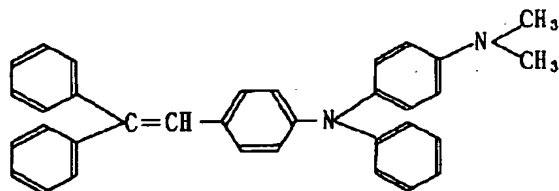
33

34

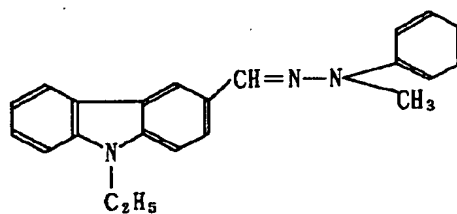
(T-11)



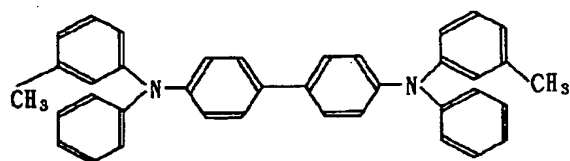
(T-12)



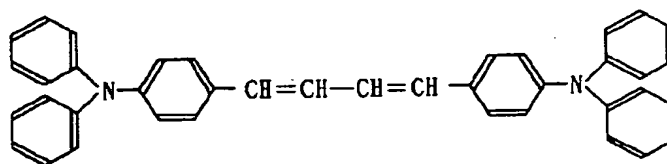
(T-13)



(T-14)



(T-15)



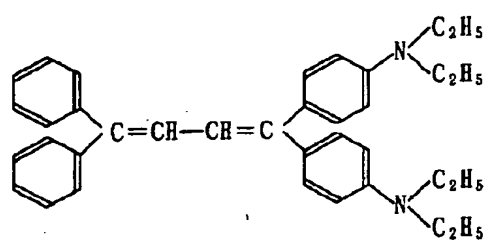
【0112】

【化21】

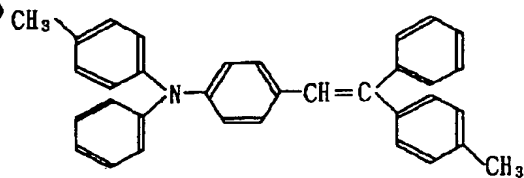
35

36

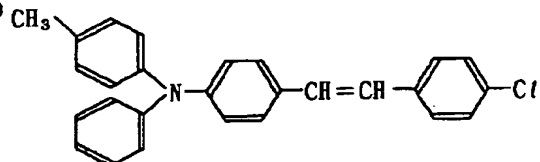
(T-16)



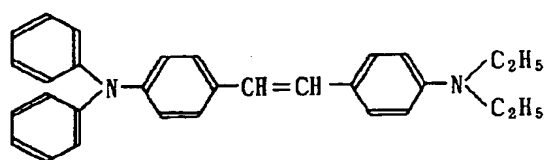
(T-17)



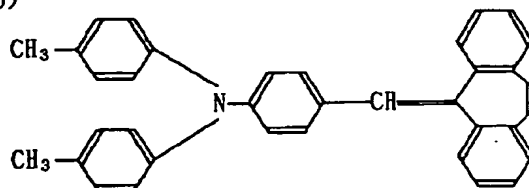
(T-18)



(T-19)



(T-20)

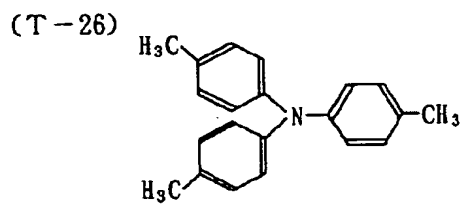
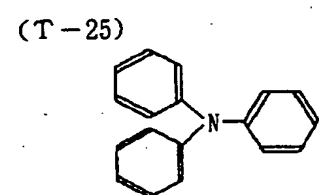
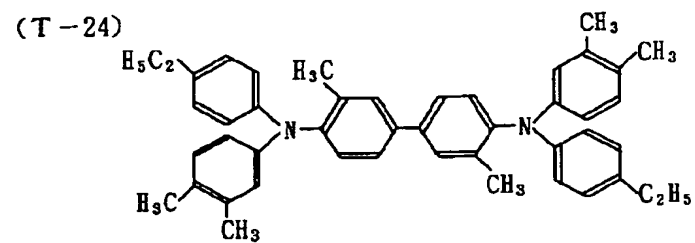
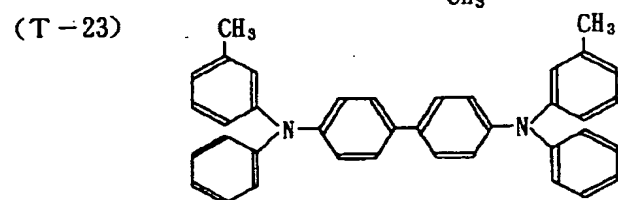
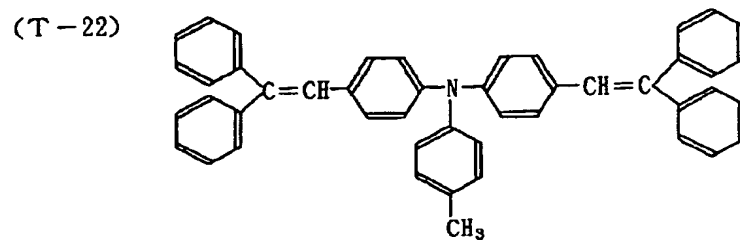
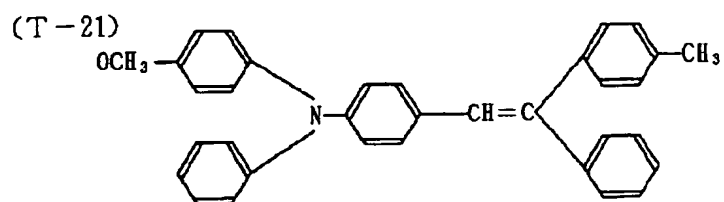


【0113】

【化22】

37

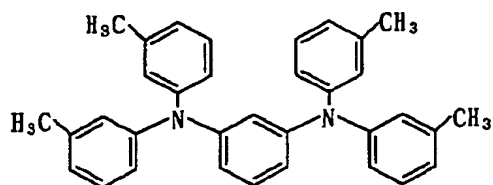
38



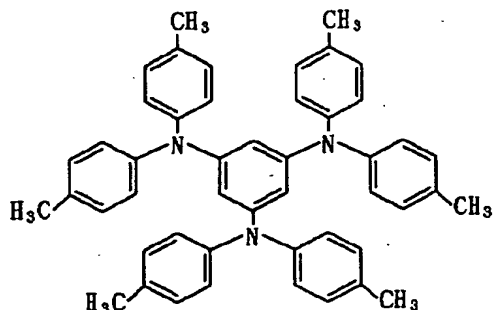
39

40

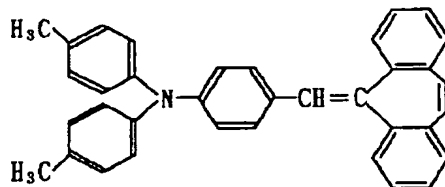
(T-27)



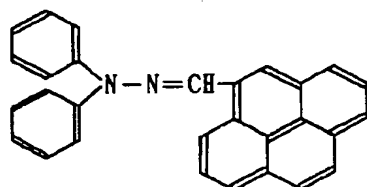
(T-28)



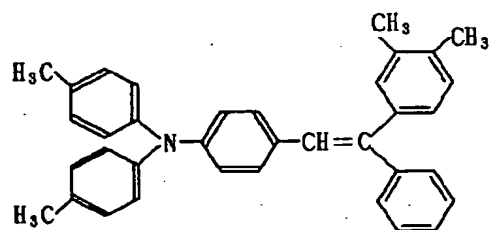
(T-29)



(T-30)



(T-31)



【0115】前記図1の各感光体の感光層6に含有されるバインダー樹脂としては、ポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、スチレン-ブタジエン樹脂、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体樹脂、塩化ビニル-無水マレイン酸共重合体樹脂、ウレタン樹脂、シリコン樹脂エポ

キシ樹脂、シリコン-アルキッド樹脂、フェノール樹脂、ポリシラン樹脂、ポリビニルカルバゾール等が挙げられる。

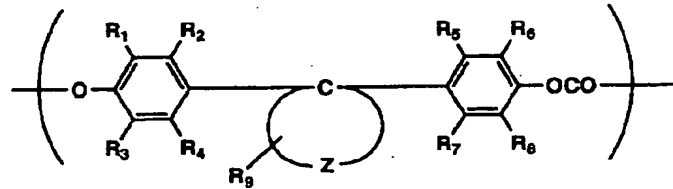
【0116】なお前記図1の各感光体の最上層に含有されるバインダー樹脂は好ましくは機械的衝撃に強く耐摩耗性が大であり、かつ電子写真性能を阻害しないものが多い。好ましいバインダー樹脂としては下記一般式 [I] ~ [IV] の構造単位を有するポリカーボネート樹

41

脂があげられる。

【0117】

一般式 (I)

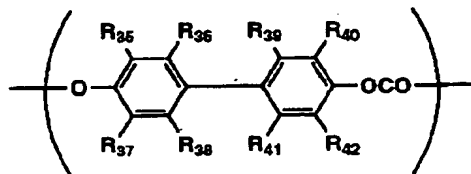


【0118】(式中、 $R_1 \sim R_8$ は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~10の置換若しくは無置換のアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基、Zは炭素原子数4~11の飽和、不飽和の環形成残基、 $R_9$ は炭素原子数1~9のアルキル基又はアリール基である。)

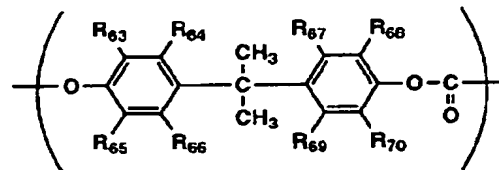
【0119】

【化25】

一般式 (II)



一般式 (III)



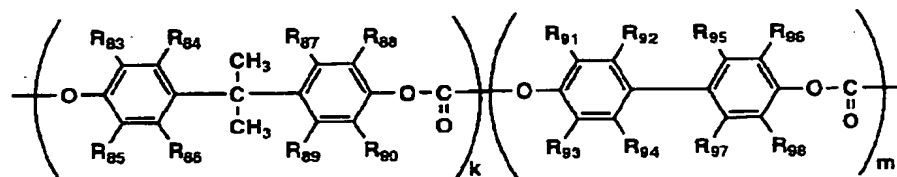
【0122】(式中、 $R_{63} \sim R_{70}$ はそれぞれ独立した水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~10の置換若しくは無置換のアルキル基、シクロアルキル基、又はアリール基

を表す。)

【0123】

【化27】

一般式 (IV)



【0124】(式中、 $R_{83} \sim R_{90}$ はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、置換、無置換アルキル基はアリール基を表し、kおよびmは正の整数であって、k/mが1~10になるように選択される。)

なお前記一般式で示される構造単位を有するポリカーボネート樹脂は好ましくは重量平均分子量30,000以上のも

のとされる。

【0125】次に、前記各層を形成する際に用いられる溶媒又は分散媒としては、n-ブチルアミン、ジエチルアミン、エチレンジアミン、イソプロパノールアミン、トリエタノールアミン、トリエチレンジアミン、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトン、メチルエチルケトン、メ



43

チルイソプロピルケトン、シクロヘキサノン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロホルム、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、1,2-ジクロロプロパン、1,1,2-トリクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、メタノール、エタノール、イソプロピナール、酢酸エチル、酢酸ブチル、ジメチルスルホキシド、メチルセロソルブ等が挙げられる。本発明はこれらに限定されるものではないが、ケトン系溶媒を用いた場合に感度、繰り返し使用時に電位変化等が更に良好となる。また、これらの溶媒は単独あるいは2種以上の混合溶媒として用いることもできる。

【0126】次に図1(イ)、(ロ)及び(ハ)の感光体のCGL4のCGMとバインダー樹脂との割合は、重量比で1:5~5:1が好ましく、前記CGL4の膜厚は5 $\mu$ m以下、好ましくは0.05~2 $\mu$ mとされる。

【0127】又図1(ハ)の感光層6中のCGMとバインダー樹脂との割合は重量比で1:5~5:1とされ、好ましく、かつ前記感光層6中のCTMとバインダー樹脂との割合は3:1~1:5とされ、前記感光層6の膜厚は5~50 $\mu$ mとされる。

【0128】又図1(イ)、(ロ)及び(ニ)の各感光体のCTL3中のCTMとバインダー樹脂との割合は、重量比で3:1~1:5とされ、前記CTL3の膜厚は5~50 $\mu$ m、特に10~40 $\mu$ mとされる。

【0129】次に本発明の電子写真感光体の導電性支持体としては、

- 1) アルミニウム板、ステンレス板などの金属板
- 2) 紙あるいはプラスチックフィルムなどの支持体上に、アルミニウム、パラジウム、金などの金属薄層をラミネートもしくは蒸着によって設けたもの
- 3) 紙あるいはプラスチックフィルムなどの支持体上に、導電性ポリマー、酸化インジウム、酸化錫などの導電性化合物の層を塗布もしくは蒸着によって設けたもの等が挙げられる。

【0130】次に本発明の電子写真感光体を製造するための塗布加工方法としては、浸漬塗布、スプレー塗布、円形量規制型塗布等の塗布加工法が用いられるが、感光層の最上層、例えば図1(イ)のCTL5又は図1

(ニ)のCGL4等の塗布加工は、下層の膜を極力溶解させないため、又、均一塗布を達成するためスプレー塗布又は円形量規制型塗布等の塗布加工法を用いるのが好ましい。なお前記スプレー塗布については例えば特開平3-90250号及び特開平3-269238号公報に詳細にされ、前記円形量規制型塗布については例えば特開昭58-189061号公報に詳細に記載されている。

【0131】なお前記スプレー塗布及び円形量規制塗布によれば、前記浸漬塗布等と比して塗布液の無駄な消費がなく、下層を溶解、損傷することがなく、かつ均一塗布が達成される等の利点を有する。

44

【0132】又本発明の電子写真感光体において、導電性支持体1と感光層6との間にバリアー機能と接着機能とを有する中間層2を設けることができる。

【0133】前記中間層2の材料としては、カゼイン、ポリビニルアルコール、ニトロセルロース、エチレン-アクリル酸共重合体、ポリビニルブチラール、フェノール樹脂ポリアミド類(ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、共重合ナイロン、アルコキシメチル化ナイロン等)、ポリウレタン、ゼラチン及び酸化アルミニウム等が挙げられる。中間層2の膜厚は、0.1~10 $\mu$ mが好ましく、特に0.1~5 $\mu$ mが好ましい。

【0134】本発明においては、更に、支持体1と中間層2との間に支持体1の表面欠陥を補うための被覆を施すことや、特に画像入力がレーザー光の場合には問題となる干渉縞の発生を防止することなどを目的とした図示しない導電層を設けることができる。この導電層は、カーボンブラック、金属粒子又は金属酸化物粒子等の導電性粉体を適当な結着剤樹脂中に分散した溶液を塗布乾燥して形成することができる。導電層の膜厚は5~40 $\mu$ mが好ましく、特に10~30 $\mu$ mが好ましい。

【0135】上述した各種層は、ディッピング法、スプレーコーティング法、スピナーコーティング法、ビードコーティング法、ブレードコーティング法、ビームコーティング法等の塗布方法によって塗布されることができる。

【0136】また、支持体1の形状はドラム状でもシート状でもベルト状でもよく、適用する電子写真装置に最適した形状であることが好ましい。

【0137】本発明の像保持部材は、複写機、レーザープリンター、LEDプリンター、液晶シャッター式プリンター等の電子写真装置一般に適用し得るものであるが、更には電子写真技術を応用したディスプレイ、記録、軽印刷、製版、ファクシミリ等の装置にも広く適用し得るものである。

【0138】図2は本発明の電子写真感光体が組み込まれ電子写真装置の一例を示すデジタルカラー複写機の構成断面図である。図中10は感光体ドラムで矢印方向(時計方向)に回転駆動され、帯電器12により一様の帯電が付与される。

【0139】前記感光体ドラム10への一様帯電後、像露光手段13により画像信号に基づく像露光が行われる。前記像露光手段13では、原稿走査光学系133により読み取られた画像信号により、図示しないレーザー光源からのレーザービームを変調し、得られた変調レーザービームを高速回転するポリゴンミラー131により前記感光体ドラム10上を主走査し、かつ該感光体ドラムの回転により副走査して、該感光体ドラム10上に静電潜像が形成される。

【0140】まず感光体ドラムの1回転目に、前記原稿走査光学系133によりY画像信号が読み取られ、該Y

45

画像信号により変調されたレーザービームを用いて前記感光体ドラム10上に像露光して静電潜像を形成し、該潜像はYトナーを含むY現像剤が充填された現像器14Yにより現像され、前記感光体ドラム10上にYトナー像が形成される。

【0141】次に前記感光体ドラム10の2回転目に、マゼンタ(M)画像信号が読み取られ、再帯電後の前記感光体ドラム10上に前記M画像信号に基づくレーザー像露光が行われて静電潜像が形成され、Mトナーを含むM現像剤が充填された現像器14Mにより現像されて、前記感光体ドラム10上に前記Yトナー像に重ね合わせてMトナー像が形成される。

【0142】以後同様にして感光体ドラム10の3回転目及び4回転目において、シアン(C)画像信号及び黒(K)画像信号に基づく像露光が行われ、かつC現像剤を収容した現像器14C及びK現像剤を収容した現像器14Kによりそれぞれ現像されて、前記感光体ドラム10上に、前記Yトナー像及びYトナー像に重ね合わせてCトナー像及びKトナー像が形成される。

【0143】前記のようにして得られた感光体ドラム10上の4色トナー像から成るカラートナー像は給紙装置16から給送され、タイミングローラ17によりタイミングを合わせて搬送された転写材P上に転写ローラ18の作用で一括転写され、次いで前記カラートナー像が転写された転写材Pは分離ブラシにより除電されることにより、前記感光体ドラム10から分離され、定着装置20へ搬送され、熱ローラ201と加圧ローラ202との圧接下に熱定着されてカラー画像が形成される。

【0144】転写後の感光体ドラム10は除電器23により除電された後、クリーニング装置22の弾性クリーニングブレード221により清掃され、LED等の除電ランプ(PCL)11により除電されて次の像形成に備えられる。

【0145】なお222はトナーガイドローラであり、該ガイドローラ及び前記弾性クリーニングブレードは不使用時前記感光体ドラム10から離間される。

【0146】又本発明の電子写真装置では、帯電器12、PCL11、クリーニング装置22、除電器23、分離ブラシ19、転写ローラ18及び感光体ドラム10がユニットとして一体的に支持され、装置本体100に

着脱自在に装着されている。

【0147】又前記潜像器14Y、14M、14C及び14Kに充填される現像剤はフェライトをコアとしてそのまわりに絶縁性樹脂をコーティングしたキャリアと、ポリエステルを主材料として色に応じた顔料と荷電制御剤、シリカ、酸化チタン等を加えたトナーとからなるもので、現像剤は層形成手段によって現像スリーブ141上に100~600 $\mu$ mの層厚(現像剤)に規制されて現像域へと搬送され、感光体ドラム10と現像スリーブ141との間に直流或いは交流バイアス電圧をかけて現像が行われ

46

る。

【0148】なお前記説明では、デジタルカラー複写機を説明したが、これをコンピューター、ファクシミリ、その他の外部通信手段から画像信号を入力して、カラープリンターとして使用してもよく、又モノクロ画像信号を入力してモノクロ複写機又はモノクロプリンターとして使用してもよい。

【0149】前記本発明の感光体は該感光体上に各色トナー像を形成する度に転写材上に転写し、該転写材上で各色トナー像を重ね合わせてカラー画像を形成するタイプのカラー複写機又はカラープリンターに適用してもよい。

【0150】又感光体周縁に帯電器、露光器及び現像器を複数組配置して1パスでカラー画像を形成するカラー複写機又はカラープリンターに適用してもよい。

【0151】又本発明の感光体はアナログの白黒複写機に適用できるのは勿論である。

【0152】なお、前記図2のデジタルカラー複写機では、帯電器12、PCL11、クリーニング装置22、除電器23、分離ブラシ19、転写ローラ18及び感光体ドラム等の像形成手段をユニット化しているが、現像器と、他の少なくとも1つの像形成手段とをユニット化するようにしてもよい。

【0153】

【作用】本発明では電子写真感光体、特に有機感光体の最上層に適正な粒径の無機粒子、特に疎水化されたシリカ粒子を含有させ、かつ適量のヒンダードフェノール誘導体又はヒンダードアミン誘導体から成る酸化防止剤を含有させたことにより、前記有機感光体の機械的強度の改善と前記感光体の電子写真性能の改善とを両立させ、長期に亘る繰り返し像形成に際し、疲労劣化のなく、高性能の画像を安定して供給できるようにした点に特徴がある。

【0154】

【実施例】以下本発明を実施例により具体的に説明するが本発明の実施の態様はこれにより限定されるものではない。

【0155】〔実施例A群〕

〈無機粒子の作製〉アドマテックス社製の5種類のシリカ粒子SOC1、SOC2、試作品No.1、試作品No.2及び試作品No.3のそれぞれを理論量のトリメチルシリルメトキシシランから成るシランカップリング剤で処理しても表1に示す実施例用の疎水性シリカA1~A4及び比較例用のシリカ試作品No.3を疎水化した疎水性シリカA7を得た。又石原産業社製酸化チタン粒子A-100を前記と同様、理論量のトリメチルシリルメトキシシランで処理して表1に示す実施例用の疎水性酸化チタン粒子A5を得た。

【0156】又日本アエロジル社製の疎水化されたアエロジルR972を表1の比較例用シリカ粒子A6とし

た。

【0157】

【表1】

無機粒子の種類			体積平均 粒径(μm)
実 施 例 用	A 1	アトマックス社製シリカSOC1を疎水化処理したもの	0.2
	A 2	シリカ試作品No.1を疎水化処理したもの	0.1
	A 3	シリカ試作品No.2を疎水化処理したもの	1.0
	A 4	アトマックス社製シリカSOC2を疎水化処理したもの	0.5
	A 5	石原産業社製酸化チタンA-100を疎水化処理したもの	0.15
比 較 例 用	A 6	疎水性アゾニル R972	0.016
	A 7	シリカ試作品No.3を疎水化処理したもの	3.0

【0158】但し、論理量とは粒子表面に単分子層を形成するのに必要な量であり、下式に従って算出した。

【0159】

【数1】

$$Ws = \frac{Wf \times SE}{MCA}$$

【0160】(Ws: シランカップリング剤添加量 (g) 20

Wf: 微粒子使用量 (g)

SE: 粒子比表面積 (m<sup>2</sup>/g)

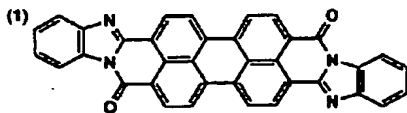
MCA: シランカップリング剤1g当たりの最小被覆面積 (m<sup>2</sup>/g))

〈実施例用感光体1の作製〉直径80mmのアルミニウムドラム上に共重合タイプのポリアミド樹脂「CM-8000」(東レ社製)1.5重量部をメタノール90容量部とブタノール10容量部との混合溶媒中に溶解して成る塗布液を浸漬塗布して膜厚0.3μmの中間層を形成した。次にポリビニルブチラル樹脂「エヌレック (BX-L)」(積水化学社製)0.8重量部をメチルエチルケトン80容量部とシクロヘキサノン20容量部との混合溶媒中に溶解し、得られた溶液に下記構造式で示されるCGM-1の4重量部 (CGM/バインダー樹脂の量比が5.0)を混合、分散して成る塗布液を前記中間層上に浸漬塗布して乾燥後の膜厚0.2μmのCGLを形成した。

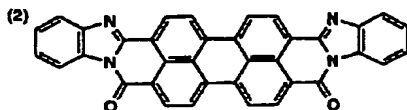
【0161】

【化28】

## CGM-1の構造



(1)と(2)の混合物



【0162】次いでバインダー樹脂としてのポリカーボネート樹脂「ユーピロンZ300」(三菱瓦斯化学社製)15重量部と、CTMとして例示化合物(T-31)を10重量部 (CTM/バインダー樹脂の量比が0.67)及びヒンダードフェノール系酸化防止剤(H. P. AO剤)としての例示化合物(A)-3を0.025重量部 (H. P. AO剤/CTMの量比が0.025)をメチレンクロライド100容量部に溶解して成る塗布液を前記CGL上に浸漬塗布して乾燥後の膜厚が25μmの第1のCTLを形成した。

【0163】次いでバインダー樹脂としてのポリカーボネート樹脂「ユーピロンZ300」1.5重量部と、表1の無機粒子A1を0.6重量部 (A1/バインダー樹脂の量比が0.4)と、CTMとしての例示化合物(T-31)を1重量部 (CTM/バインダー樹脂の量比が0.67)と、ヒンダードフェノール系酸化防止剤(H. P. AO剤)としての例示化合物(A)-3を0.25重量部 (H. P. AO剤/CTMの量比が0.025)とをエチルクロライド100容量部に溶解、分散して成る塗布液を前記第1のCTL上に円形量規制塗布機を用いて塗布して乾燥後の膜厚が5μmの第2のCTLを形成し、表2に示す実施例用感光体1を得た。

【0164】〈実施例用感光体2~9及び比較例用感光体1~6の作製〉感光体1の第1のCTLの膜厚及びCTMに対する酸化防止剤の量比、第2CTLの無機粒子の種類、粒径及びバインダー樹脂に対する量比、前記第2CTL中のバインダー樹脂に対するCTMの量比及び該CTMに対する酸化防止剤の量比を表2の如く変化した他は感光体1と同様にして実施例用感光体2~9及び比較例用感光体1~6を得た。

【0165】

【表2】

感光体No.	第2のCTL					第1のCTL		
	無機粒子			H.P. AO剤 /CTM	CTM /ハイダー	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	H.P. AO剤 /CTM	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )
	種類	粒径 ( $\mu\text{m}$ )	数値/ ハイダー					
実施例用 1	A 1	0.2	0.4	0.025	0.67	5.0	0.025	25
2	A 1	0.2	0.4	0.001	0.67	5.0	0.025	25
3	A 1	0.2	0.4	0.01	0.67	5.0	0.025	25
4	A 1	0.2	0.4	0.50	0.67	5.0	0.025	25
5	A 1	0.2	0.4	1.00	0.67	5.0	0.025	25
6	A 2	0.1	0.4	0.025	0.67	1.0	0.025	29
7	A 2	0.1	0.2	0.025	0.67	10.0	0.00	20
8	A 3	1.0	0.1	0.025	0.67	2.0	0.025	28
9	A 4	0.5	0.2	0.025	0.67	1.0	0.025	29
比較例用 1	A 6	0.016	0.4	0.025	0.67	5.0	0.025	25
2	A 7	3.0	0.4	0.025	0.67	5.0	0.025	25
3	A 1	0.2	0.4	0.0001	0.67	5.0	0.025	25
4	A 1	0.2	0.4	2.0	0.67	5.0	0.025	25
5	A 1	0.2	0.4	$\infty$	0.00	5.0	0.025	25
6	—	—	0.0	0.025	0.67	5.0	0.025	25

【0166】（実施例1～9及び比較例1～6）以上の  
ようにして得た15種類の感光体を少なくとも該感光体  
とクリーニング手段とが一体的にユニット10化されて  
いる。帯電、像露光、現像、転写、除電及びクリーニン  
グの各工程を有するアナログ複写機Konica U- 30  
BIX4145（コニカ社製）に装着して常温、常湿  
（20℃、RH60%）下で各感光体毎に像形成テスト  
を行ない、得られた画像の画像評価及び電位変動量の測  
定を行った。

【0167】〈画像評価〉前記15種類の感光体を順次  
前記複写機に装着し、中間調を有する原稿を用いて10  
万回の画出しを行った。このとき帯電器はスコロトン  
帯電器が用いられ、ブリッド制御により前記感光体上  
には-750Vの一定帯電条件で像形成が行われた。

【0168】前記10万回の像形成テストを行ない、ク 40  
リーニング不良による地カブリの発生の有無、クリーニ

ングブレードのめくれによる筋故障の有無及び画像の鮮  
明度等を目視により観察し、その結果を表3に示した。

【0169】〈電位変動量の測定〉前記10万回の像形  
成テスト前後の黒紙電位（Vb）と白紙電位（Vw）を  
測定し、その差 $\Delta Vb$ 及び $\Delta Vw$ から画出し前後の各感  
光体の電位変動量を求め、その結果を表3に示した。

【0170】なお測定用原稿として反射濃度1.3のベ  
タ黒領域と反射濃度0.0のベタ白領域を半々に有する  
原稿を用い、前記スコロトン帯電量による-750V  
の帯電後、前記原稿からの像露光により形成された静電  
潜像を現像量の位置に配置された電位計により測定して  
前記黒紙電位（Vb）及び白紙電位（Vw）を測定する  
ようにした。

【0171】

【表3】

実施例	感光体 No.	10万 $\beta$ -後の電位変動		画像評価	
		$\Delta V_b(V)$	$\Delta V_w(V)$	1 $\beta$ -目の画質	10万 $\beta$ -目の画質
実施例 1	実施例用 1	10	50	良好	良好
2	2	12	62	良好	良好
3	3	14	65	良好	良好
4	4	12	60	良好	良好
5	5	13	55	良好	良好
6	6	15	60	良好	良好
7	7	16	62	良好	良好
8	8	14	65	良好	良好
9	9	16	63	良好	良好
比較例 1	比較例用 1	35	100	良好	黒点、カブリ発生
2	2	90	120	画像不鮮明	画像不鮮明 黒点、カブリ発生
3	3	120	150	良好	画像不鮮明 地カブリ発生
4	4	150	130	良好	画像不鮮明 地カブリ発生
5	5	250	180	地カブリ発生	地カブリ発生
6	6	40	100	良好	黒点発生

【0172】表3より実施例用の各感光体を用いた実施例では、繰り返し像形成の過程で黒紙電位及び白紙電位等の電位変動が少なく、地カブリ、スジ故障等のない鮮明な画像が得られるが、比較例用の感光体を用いた各比較例では繰り返し像形成の過程で地カブリやスジ故障が発生し、良好な画像が得られないことがわかる。

#### 【0173】〔実施例B群〕

〈実施例用感光体10の作製〉直径80mmのアルミニウムドラム上に感光体1と同様にして中間層を形成した。次に感光体1で用いたCGM-1を6重量部及び、バインダー樹脂としてのポリカーボネート樹脂「ユーピロンZ300」20重量部をエチレンクロライド100容量部に混合し、サンドミルを用いて分散し、得られた分散液にCTMとしての例示化合物(T-31)を20重量部(CG M/CTMの量比が0.3)、ヒンダード

フェノール系酸化防止剤(H.P.AO剤)としての例示化合物(A)-1を0.5重量部(H.P.AO剤/CTMの量比が0.025)を混合溶解し、さらに無機粒子A1を4重量部(A1/バインダー樹脂の量比が0.2)混合分散して塗布液を得た。

30 【0174】この塗布液を用いて前記中間層上に浸漬塗布して乾燥後の膜厚が23 $\mu$ mの感光層を形成して実施例用の感光体10を得た。

【0175】〈実施例用の感光体11~15及び比較例用の感光体7~9の作製〉感光体10の無機粒子の種類及びCTMに対する酸化防止剤の量比を表4の如く変化した他は感光体10と同様にして実施例用の感光体11~15及び比較例用の感光体の感光体7~9を得た。

#### 【0176】

#### 〔表4〕

感光体No.	感光層		
	無機粒子		H.P. AO剤 CTM
	種類	粒径( $\mu\text{m}$ )	
(実施例用) 10	A1	0.2	0.025
11	A1	0.2	0.001
12	A1	0.2	0.01
13	A1	0.2	0.50
14	A2	0.1	0.025
15	A4	0.5	0.025
(比較例用) 7	A6	0.2	0.025
8	A7	0.2	0.025
9	A1	0.2	0.0001
10	A1	0.2	2.00

【0177】(実施例10～15及び比較例7～9)前記U-BIX 4145を正帯電用に改造した改造機を用い、前記のようにして得た(実施例用感光体10～15及び比較例用感光体7～9)の10種類の感光体を順次装着し、正帯電法とした他は実施例1の場合と同様にして10万回の像形成テストを行ない、得られた画像の画

像評価及び初期の感光体の白紙電位及び黒紙電位に対する10万回コピー後の感光体の前記各電位の変動量を測定し、その結果を表5に示した。

【0178】

【表5】

実施例	感光体 No.	10万回 <sup>*</sup> 後の電位 変動		画像評価	
		$\Delta V_b(V)$	$\Delta V_w(V)$	10万回 <sup>*</sup> 目の 画質	10万回 <sup>*</sup> 後の 画質
実施例 10	実施例用 10	15	60	良好	良好
11	11	20	62	良好	良好
12	12	18	68	良好	良好
13	13	20	65	良好	良好
14	14	25	70	良好	良好
15	15	18	71	良好	良好
比較例 7	比較例用 7	35	100	良好	黒点 <sup>*</sup> 、カブリ発生
8	8	90	115	画像不鮮明	画像不鮮明 黒点 <sup>*</sup> 、カブリ発生
9	9	16	130	良好	画像不鮮明 カブリ発生
10	10	110	130	良好	カブリ発生

【0179】表5より実施例用の各感光体を用いて像形成テストを行った実施例は、いずれも電位変動量が少なく、かつ地カブリや筋故障のない鮮明な画像が得られたが、比較用の感光体を用いた比較例ではいずれも電位変動量が大きく、かつ地カブリや筋故障が発生し、鮮明な画像が得られなかった。

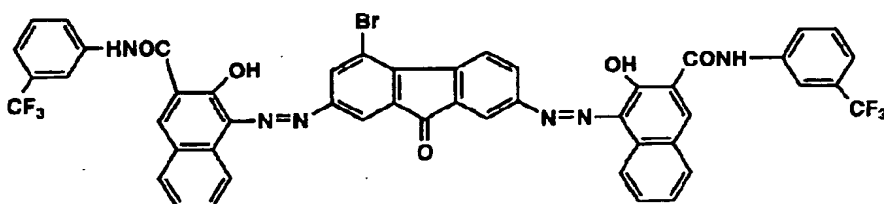
【0180】〔実施例C群〕

〈実施例用感光体16の作製〉直径80mmのアルミニウムドラム上に変性タイプのポリアミド樹脂「X-1874M(ダイヤルヒュルス社製)2重量部をメタノール90容量部とブタノール10容量部との混合溶媒中に溶解して成る塗布液を浸漬塗布して膜厚0.3 $\mu\text{m}$ の中間

55

層を形成した。次にポリビニルブチラル樹脂「エヌレック(BX-L)」0.8重量部をメチルイソプロピルピルケトン100容量部に溶解し、得られた溶液中に下記構造式で示されるCGM-2の2重量部(CGM/バインダーの量比が2.5)を混合、分散して成る塗布液

## CGM-2の構造



【0182】次いでバインダー樹脂としてのポリカーボネート樹脂「ユーピロンZ300」20重量部と、CTMとしての例示化合物(T-21)15重量部(CTM/バインダーの量比が0.75)及びヒンダードフェノール系酸化防止剤(H.P.AO剤としての例示化合物(3A)-1)0.38重量部(H.P.AO剤/CTMの量比が0.025)をエチレンクロライド100容量部に溶解して成る塗布液を前記CGL上に浸漬塗布して乾燥後の膜厚が25 $\mu$ mの第1のCTLを形成した。

【0183】次いでバインダー樹脂としてのポリカーボネート樹脂「ユーピロンZ300」6重量部と、表1の無機粒子A1の2.4重量部(A1/バインダーの量比が0.4)と、CTMとしての例示化合物(T-21)を4重量部(CTM/バインダーの量比が0.67)及びヒンダードフェノール系酸化防止剤(H.P.AO剤/CTMの量比が0.025)をエチレンクロライド1

を前記中間層上に浸漬塗布して乾燥後の膜厚が0.2 $\mu$ mのCGLを形成した。

【0181】

【化29】

56

00容量部に溶解して成る塗布液を前記第1のCTL上に円形量規制型塗布機により塗布して、乾燥後の膜厚が5 $\mu$ mの第2のCTLを形成し、表6に示す実施例用に感光体16を得た。

【0184】〈実施例用感光体17の作製〉感光体16の無機粒子A1に代えて表1の無機粒子A5(酸化チタン)を用いた他は感光体16と同様にして表6に示す実施例用の感光体17を得た。

【0185】〈実施例用感光体18の作製〉感光体16の第2のCTLを除き、第1のCTLに無機粒子A1を2.0重量部(A1/バインダーの量比が0.1)を含有させ、酸化防止剤としての例示化合物(3A)-1に代えて(C)-4を用いた他は感光体16と同様にして表6の実施例用の感光体18を得た。

【0186】

【表6】

感光体No.	第2のCTL						第1のCTL			
	無機粒子			H.P. AO剤 /CTM	CTM /バインダー	膜厚 ( $\mu$ m)	無機粒子			H.P. AO剤の 種類
	種類	粒径 ( $\mu$ m)	粒子/ バインダー				種類	粒径 ( $\mu$ m)	粒子/ バインダー	
実施例 16	A1	0.2	0.4	0.025	0.67	5.0	—	—	0.0	(3A)-1
17	A5	0.15	0.4	0.025	0.67	5.0	—	—	0.0	(3A)-1
18	—	—	0.0	0.00	0.00	—	A1	0.2	0.1	(C)-4

【0187】(実施例16~18)前記複写機U-B1X4145に前記実施例用16~18の3種類の感光体を順次装着し、実施例1と同様にして、負帯電法で10万回の像形成テストを行ない、得られた画像の画像評価及び初期の感光体の白紙電位及び黒紙電位に対する1

0万回コピー後の前記各電位の変動量を測定し、その結果を表7に示した。

【0188】

【表7】

57

58

実施態様	10万 $\pi$ -線の電位変動		画像評価	
	$ \Delta V_b $ (V)	$ \Delta V_w $ (V)	1 $\pi$ -目の画質	10万 $\pi$ -目の画質
実施例 16	28	62	良好	良好
17	29	68	良好	良好
18	25	65	良好	良好

【0189】前記実施例16～18では前記実施例A群の感光体とは処方又は層構成が大幅に変更されたが、最上層の構成が本発明の要件を満たしていることから、前回と同様10万コピー前後の電位変動が少なく、かつ画質が優れていることがわかる。

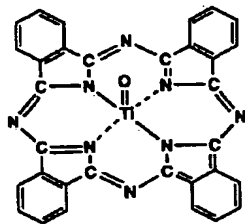
【0190】〔実施例D群〕

〔実施例用感光体19の作製〕直径100mmのアルミニウムドラムを用い、実施例A群の感光体1の第1のCTL及び第2のCTL中に含有されたヒンダードフェノール系酸化防止剤(H. P. AO剤)としての例示化合物(A)－3に代えて(5A)－1を用い、かつCGM1に代えてCuKの特性X線を用いたX線回折図において、ブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )が $27.3^\circ$ に最大ピークを有し、その他に $9.5^\circ$ 、 $11.6^\circ$ 、 $15.0^\circ$ 及び $24.1^\circ$ に少なくとも1つ以上のピークを有する下記構造のオキシチタニウムフタロシアニンから成るCGM-3を用いた他は感光体1と同様にして実施例用の感光体19を得た。

【0191】

〔化30〕

CGM-3の構造



実施態様	10万 $\pi$ -線の電位変動		画像評価	
	$ \Delta V_b $	$ \Delta V_w $	1 $\pi$ -目の画質	10万 $\pi$ -目の画質
実施例 19	20	50	良好	良好
20	25	62	良好	良好

【0197】表8より実施例用の感光体19及び20をデジタルカラープリンターに装着して像形成を行った場合でも電位変動が少なく、かつ優れたプリント像が得られることがわかる。

【0198】〔実施例E群〕

【0192】〔実施例用感光体20の作製〕感光体19の第2のCTLに含有された無機粒子A1に代えてA4を用いた他は感光体19と同様にして実施例用の感光体20を得た。

【0193】〔実施例19、20〕感光体ドラム、帯電極、AC除電極、クリーニング装置、帯電前除電極、転写装置を含む装置ユニットが着脱自在に装着されたデジタルカラープリンター「Lp-7010」（コニカ社製）に前記実施例用感光体19及び20の2種類の感光体を順次装着し、 $20^\circ\text{C}$ 、RH60%の条件下で10万回の黒画像プリントを行ない、画像評価及び電位変動量の測定を行ない、その結果を表8に示した。

【0194】なお前記黒画像プリントでは、 $-750\text{V}$ の帯電、レーザー像露光、及びDC $-600\text{V}$ 、AC5KHzで2.3KV (p-p)のバイアス印加下の反転現象により像形成が行われた。

【0195】又前記電位変動量の測定では、初期の感光体の未露光部電位 $V_H$ 及び露光部電位 $V_L$ と10万回プリント後の感光体の前記各電位との差 $|\Delta V_H|$ と $|\Delta V_L|$ を求めるようにした。

【0196】

30 【表8】

〔実施例用感光体21～29及び比較例用感光体11～16の作製〕実施例A群の各感光体のヒンダードフェノール系酸化防止剤(H. P. AO剤)としての例示化合物(3A)－1に代えてヒンダードアミン系酸化防止剤(H. P. AO剤)としての例示化合物(1B)の2を



用いた他は前記実施例A群の各感光体と同様にして、それぞれ相対応する表9の実施例用感光体21～29及び比較例用感光体11～16を得た。

【0199】

【表9】

感光体No.	第2のCTL						第1のCTL	
	無機粒子			H.P. AO剤 /CTM	CTM /H.P.	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	H.P. AO剤 /CTM	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )
	種類	粒径 ( $\mu\text{m}$ )	粒子/ H.P.					
実施例用 21	A1	0.2	0.4	0.025	0.67	5.0	0.025	25
22	A1	0.2	0.4	0.001	0.67	5.0	0.025	25
23	A1	0.2	0.4	0.01	0.67	5.0	0.025	25
24	A1	0.2	0.4	0.50	0.67	5.0	0.025	25
25	A1	0.2	0.4	1.00	0.67	5.0	0.025	25
26	A2	0.1	0.4	0.025	0.67	1.0	0.025	29
27	A2	0.1	0.2	0.025	0.67	10.0	0.00	20
28	A3	1.0	0.1	0.025	0.67	2.0	0.025	28
29	A4	0.5	0.2	0.025	0.67	1.0	0.025	29
比較例用 11	A6	0.016	0.4	0.025	0.67	5.0	0.025	25
12	A7	3.0	0.4	0.025	0.67	5.0	0.025	25
13	A1	0.2	0.4	0.0001	0.67	5.0	0.025	25
14	A1	0.2	0.4	2.0	0.67	5.0	0.025	25
15	A1	0.2	0.4	$\infty$	0.00	5.0	0.025	25
16	—	—	0.0	0.025	0.67	5.0	0.025	25

【0200】（実施例21～29及び比較例用11～16）前記複写機U-BIX 4145に前記実施例用感光体21～29及び比較例用感光体11～16の15種類の感光体を順次装着し、実施例1と同様にして負帯電法で10万回像形成テストを行ない、得られた画像の画

像評価及び初期の感光体の白紙電位及び黒紙電位に対する10万回コピー後の前記各電位の変動量を測定し、その結果を表10に示した。

【0201】

【表10】

実施例	感光体 No.	10万回後の電位変動		画像評価	
		$\Delta V_b(V)$	$\Delta V_w(V)$	1万回-目の画質	10万回-目の画質
実施例 21	21	20	60	良好	良好
22	22	22	68	良好	良好
23	23	25	72	良好	良好
24	24	30	65	良好	良好
25	25	32	75	良好	良好
26	26	28	68	良好	良好
27	27	30	70	良好	良好
28	28	32	72	良好	良好
29	29	35	70	良好	良好
比較例 11	比較例用 11	45	120	良好	黒スジ、カブリ発生
12	12	90	125	画像不鮮明	画像不鮮明 黒スジ、カブリ発生
13	13	120	150	良好	画像不鮮明 地カブリ発生
14	14	150	130	良好	画像不鮮明 地カブリ発生
15	15	250	180	地カブリ発生	地カブリ発生
16	16	40	110	良好	黒スジ発生

【0202】表10より実施例用の感光体を用いた場合は、10万回の像形成テストにおいて、白紙電位及び黒紙電位等の電位変動が少なく、かつ画質も優れているが、比較例用の感光体を用いた場合は前記電位変動が大きく、又地カブリや黒スジ等の画像欠陥が発生して画質が悪く、実用性に乏しいことが理解される。

#### 【0203】

【発明の効果】本発明によれば、繰り返し像形成の過程で感光体表面の機械的摩耗、損傷がなくかつ帯電及び像露光の繰り返しの際発生するオゾン、NO<sub>x</sub>その他の活性種による疲労劣化がなく長期に亘り、高濃度、鮮明な画像が得られる電子写真感光体を提供することが出来る。

【0204】又、本発明の前記感光体と共に特定のクリーニング手段を組み合わせて用いることにより、繰り返し像形成の過程で前記感光体表面の摩耗損傷がなく、ク

リーニング不良による画像欠陥の発生もなく、高耐久性であり、高濃度、鮮明な画像が安定して得られる電子写真装置を提供することができる。

【0205】さらに又、組み込まれる感光体が高耐久性とされることから該感光体の交換を行うことなく繰り返し安定して像形成が可能であり、若し感光体以外の像形成手段に欠陥を生じたとしても速やかにかつ容易に交換

可能であり、長期に亘り高画質の画像が安定して得られる装置ユニットを提供することが出来る。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係わる感光体の層構成を示す断面図。

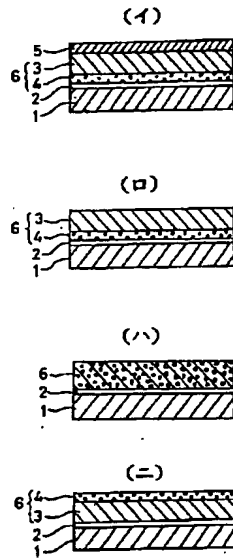
【図2】本発明に係わる画像形成装置の断面図。

#### 【符号の説明】

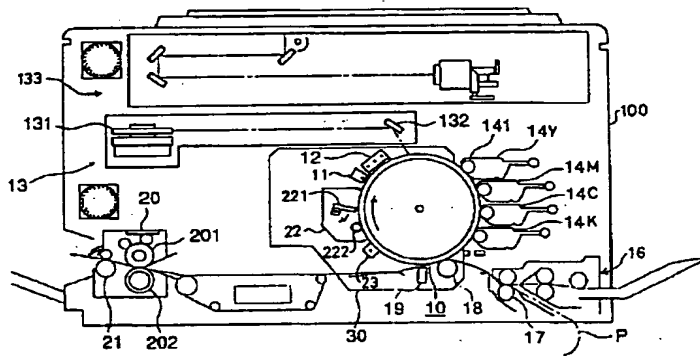
- 1 導電性支持体
- 2 中間層
- 3 電荷輸送層 (CTL) 又は第1の電荷輸送層 (第1のCTL)
- 4 電荷発生層 (CGL)
- 5 第2の電荷輸送層 (第2のCTL)
- 6 感光層
- 10 感光体ドラム
- 11 除電ランプ
- 12 帯電器
- 13 像露光手段
- 14 現像器
- 18 転写ローラ
- 19 分離ブラシ
- 22 クリーニング装置
- 23 除電器
- 30 装置ユニット

63

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 松浦 克巳  
東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式  
会社内